

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-186346

(43)Date of publication of application : 14.08.1991

(51)Int.Cl.

B01J 23/26
B01D 53/36
B01D 53/36
B01J 23/20
B01J 23/34
B01J 23/76
B01J 23/86
B01J 23/89

(21)Application number : 01-326435

(71)Applicant : DAIHATSU MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 15.12.1989

(72)Inventor : NAKAMURA TADAYOSHI
TANAKA HIROHISA

(54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS AND CATALYST STRUCTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst enhanced in both of the oxidizing capacity of HC and CO and the reducing capacity of NO_x and not lowered in its activity over a long time even at high temp. by using composite oxide having a perovskite crystal structure having a specific composition.

CONSTITUTION: A catalyst for purifying exhaust gas is obtained using composite oxide having a perovskite crystal structure and represented by general formula $A1-xA'yB1-yB'yO3$ wherein $0 \leq x \leq 0.6$, $0 \leq y < 1$, A is a rare earth element other than Ce, A' is Mg or Ca, B is Cr or Cu and B' is Mn or Fe). The catalyst thus obtained is stable in both of a high temp. reductive atmosphere and a high temp. oxidative atmosphere and enhanced in both of the oxidizing capacity of HC and CO and the reducing capacity of NO_x and not lowered in its activity even when held at high temp. for a long time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平 3 - 186346

⑤ Int. Cl. ³

B 01 J 23/26
B 01 D 53/36
B 01 J 23/20
23/34
23/76
23/86
23/89

識別記号

1 0 2 A
1 0 4 B
A
A
A
A
A

庁内整理番号

8017-4G
8616-4D
8616-4D
8017-4G
8017-4G
8017-4G
8017-4G
8017-4G

④ 公 開 平 成 3 年 (1991) 8 月 14 日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 7 頁)

④ 発 明 の 名 称 ガス浄化用触媒および触媒構造体

② 特 願 平 1 - 326435

② 出 願 平 1 (1989) 12 月 15 日

② 発 明 者 中 村 忠 義 大阪府池田市桃園 2 丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会社
内

② 発 明 者 田 中 裕 久 大阪府池田市桃園 2 丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会社
内

⑦ 出 願 人 ダイハツ工業株式会社 大阪府池田市ダイハツ町 1 番 1 号

④ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外 2 名

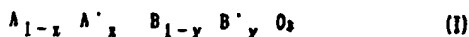
明 細 書

1 発 明 の 名 称

ガス浄化用触媒および触媒構造体

2 特 許 請 求 の 範 囲

1 ペロブスカイト型結晶構造を有する複合酸化物であって、一般式 (I) :



(式 中 、 x お よ び y は 各 々

$$0 < x \leq 0.8$$

$$0 \leq y < 1$$

を満足し、A は希土類元素のうちの少なくとも 1 種の元素 (ただし Ce を除く)、A' は Mg、Ca、Sr、Ba および Ce よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素、B は Cr、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ag、Pt および Au よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素、B' は Mn、Fe、

Co、Ni および Al よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素を表わす) で示される複合酸化物からなることを特徴とするガス浄化用触媒。

2 一般式 (I) において、x および y がそれぞれ

$$0.05 \leq x \leq 0.4$$

$$0 \leq y \leq 0.5$$

を満足し、A が Y、La、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy および Er よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素であり、B が Cr、Cu、Nb、Mo および Ru よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素である請求項 1 記載のガス浄化用触媒。

3 セラミックス担体または耐熱性金属担体上に、塩基性金属酸化物およびペロブスカイト型複合酸化物より選ばれた少なくとも 1 種の酸化物を 20 容重 % 以上含むウォッシュコートが付着され、そのうえに請求項 1 記載のガス浄化用触媒が担持されてなることを特徴とするガス浄化用触媒構造体。

〔産業上の利用分野〕

本発明は自動車エンジンをはじめとする内燃機関、燃焼機器などから排出されるガス中の炭化水素(HC)および一酸化炭素(CO)を酸化し、かつ窒素酸化物(NO_x)を還元することによって、かかるガスを効率よく浄化する触媒および触媒構造体に関する。

〔従来の技術〕

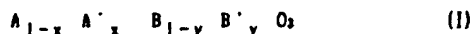
自動車エンジンなどの内燃機関から排出されるガス中にはHC、CO、 NO_x が含まれ、これを同時に浄化する三元触媒として白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)などを組合せたものが使用されている。

一般にこれら貴金属触媒はコーゼライトなどのセラミックスモノリスなどの担体の上に、酸化アルミニウム(Al_2O_3)のウォッシュコートが付着させた上に担持して用いられている。

しかしながら、かかる貴金属触媒はコスト面においてもまた省資源的観点からも問題がある

本発明は、

(1)ペロブスカイト型結晶構造を有する複合酸化物であって、一般式(I)：



(式中、 x および y はそれぞれ

$$0 < x \leq 0.6$$

$$0 \leq y < 1$$

を満足し、A は希土類元素のうちの少なくとも1種の元素(ただしCeを除く)、A'はMg、Ca、Sr、BaおよびCeよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、B はCr、Cu、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ag、PtおよびAuよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、B'はMn、Fe、Co、NiおよびAlよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表わす)で示される複合酸化物からなることを特徴とするガス浄化用触媒、および
(2)セラミックス担体または耐熱性金属担体上に、塩基性金属酸化物およびペロブスカイト型複合

はか、 Al_2O_3 膜上の酸化と炭素の酸化による貴金属がシンタリングを起こしたり、ウォッシュコートである酸化アルミニウムの比表面積が低下し、触媒活性が劣化するという問題もある。

一方、ペロブスカイト構造を有する複合酸化物はガス浄化用触媒として有望視され、とくに $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ の組成を有するものはHCとCOの酸化において貴金属触媒と同等の活性をもつものがえられるようになったが、これらHC、COなどの還元性ガスの濃度が高い雰囲気下での安定性が低く、しかも NO_x の還元浄化能力はほとんどみられないといった欠点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は前記の点に鑑みて、高温の還元性雰囲気および高温の酸化性雰囲気のいずれにおいても安定で、しかもHC、COの酸化能力とともに NO_x の還元能力も高く、長時間高温に保持されても活性が低下しないガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

酸化物より選ばれた少なくとも1種の酸化物を20容積%以上含むウォッシュコートが付着され、そのうえに前記(1)項記載のガス浄化用触媒が担持されてなることを特徴とするガス浄化用触媒構造体を提供する。

〔作用および実施例〕

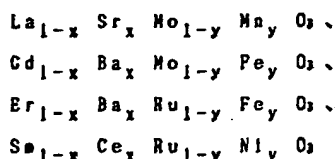
前記一般式(I)で示されるペロブスカイト型複合酸化物触媒は、高温の還元性雰囲気および高温の酸化性雰囲気のいずれにおいても安定で、HC、COの酸化能力とともに NO_x の還元能力も高く、しかも長時間高温に保持されても触媒活性が低下しないという特徴を有する。

前記ペロブスカイト型複合酸化物において、ペロブスカイト型結晶構造を実現させるために、A サイトには、Sc、Y およびランタノイド元素(ただしCeを除く)よりなる希土類元素から選ばれた少なくとも1種、好ましくはY、La、Pr、Nd、Sm、Gd、DyおよびErよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素が用いられる。

前記ペロブスカイト型複合酸化物が良好な二
元触媒（HC、COの酸化、 NO_x の還元）として働
くために、B'サイトには、原子の基底状態にお
いて最外殻にs電子を1個有する元素（ただし、
周期律IA族の元素は除く）、すなわちCr、Cu、
Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ag、PtおよびAuよりなる
群から選ばれた少なくとも1種の元素、好まし
くはCr、Cu、Nb、MoおよびRuよりなる群から選
ばれた少なくとも1種の元素が用いられる。

また前記ペロブスカイト型複合酸化物の触媒
活性を原子価制御により向上させるために、A'
サイトには、Hg、Ca、Sr、BaおよびCeよりなる
群から選ばれた少なくとも1種の元素が用いら
れる。

さらに、前記ペロブスカイト型複合酸化物の
B'サイトに、Mn、Fe、Co、NiおよびAlよりなる
群から選ばれた少なくとも1種の元素を用いる
ことにより、還元性雰囲気および（または）高
温に長時間保持された際にもペロブスカイト構
造を維持し、触媒活性の劣化を抑制するという



などがあげられる。前記においてxおよびyは
それぞれ

$$0.05 \leq x \leq 0.4$$

$$0 \leq y \leq 0.5$$

を満足するものである。

前記ペロブスカイト型複合酸化物は粉末混合
法、共沈法などの常法によって調製できる。た
とえば、粉末混合法によるときは、ペロブスカ
イト型複合酸化物の各成分の酸化物粉末を所定
の化学量論比で配合し、ボールミルやアトリッ
ションミルなどを用い、アルコール中にて湿式
粉砕混合し、乾燥後800～1000℃で焼成を行な
う。X線回折試験にてペロブスカイト単一相と
確認されるまで、湿式粉砕、焼成をくりかえし、
さらに粉砕を行ない高比表面積のペロブスカイ
ト型複合酸化物の粉末をうる。

A、A'、B、B'サイトの元素の前記効果を奏
するためには、xおよびyがそれぞれ

$$0 < x \leq 0.6$$

$$0 \leq y < 1$$

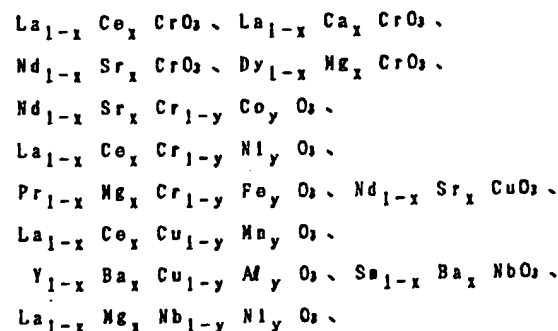
より好ましくは

$$0.05 \leq x \leq 0.4$$

$$0 \leq y \leq 0.5$$

を満足する必要がある。

本発明において触媒活性、高温耐久性などの
観点からとくに好ましい複合酸化物としては、



共沈法によるときは、ペロブスカイト型複合
酸化物の各成分の硝酸塩を所定の化学量論比で
混合し、純水にて溶解する。pH調整液として炭
酸アンモニウムとアンモニア水の混合水溶液を
用い、これを前記硝酸塩水溶液に滴下攪拌する。
pHを中性もしくは塩基性に調整し、生成した共
沈物を乾燥後800～800℃で焼成し、単一相の
ペロブスカイト型複合酸化物をうる。

前記ペロブスカイト型複合酸化物の調製時に、
粉体の形態での比表面積を5.0 m^2/g 以上にする
ことにより、触媒活性がより向上される。

前記のごとく調製されるペロブスカイト型複
合酸化物触媒は通常担体に担持させて使用する。

自動車排ガス浄化などの用途のばあいには、一
般にハニカム状断面を有するセラミックス担体
や耐熱金属担体に酸化アルミニウムのウォッシ
ュコートが付着させ、そのうえに触媒を担持さ
せることにより、その触媒活性が向上すること
が知られている。

しかし、本発明のペロブスカイト型複合酸化

物触媒は高温においてウォッシュコートの酸化アルミニウムと反応を起こして二次生成物を形成し、触媒活性が低下するばあいがあることが見出され、この知見に基づいてさらに研究を重ねた結果、ウォッシュコートに酸化ランタン (La_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化イットリウム (Y_2O_3) などの塩基性酸化物、あるいは LaAlO_3 、 SrCeO_3 などのペロブスカイト型複合酸化物を用いると、前記ペロブスカイト型複合酸化物触媒の活性を低下させず、むしろ触媒活性がより助長されることが見出された。

前記塩基性酸化物およびペロブスカイト型複合酸化物は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。前記特定の酸化物は他の耐火性材料、たとえば Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 CoO_2 、ゼオライトなどの酸化物、あるいは SiC などの炭化物などと併用してもよいが、前記特定の酸化物の合計量をウォッシュコート中で20容量%以上とするのが好ましい。

前記担体はとくに制限されないが、セラミッ

クス担体としてはたとえばコーンエフィア ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) などが使用され、耐熱金属担体としてはステンレススチールなどが使用される。担体の形状は自動車排ガス浄化用においてはハニカムなどのモノリス型が好ましいが、その他メッシュ(網)、多孔体、ペレット状などであってもよい。

前記担体上へのウォッシュコートの付着方法、前記ウォッシュコート上へのペロブスカイト型複合酸化物触媒の担持方法などはとくに制限されず、常法により行なえばよい。

本発明のガス浄化用触媒は、三元触媒として自動車排ガス浄化用触媒としてとくに有利に使用されるが、その他の内燃機関、火力発電、石油ストーブなどの各種燃焼機器の排ガス浄化用にも使用される。

つぎに実施例および比較例を上げて本発明を説明する。

実施例 1

1と同様な方法で調製し、さらに実施例1と同様に触媒構造体をえた。

前記でえられた触媒について比表面積を測定した。比表面積の測定はチッ素を吸着ガスとして用いる1点BET法によって行なった。結果を第1表に示す。

[以下余白]

[$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$ の調製]

La_2O_3 180.8g (0.4モル)、 CeO_2 84.4g (0.2モル) および Cr_2O_3 78.0g (0.5モル) を各々秤量し、酸化アルミニウム製ボールとポットからなるポットミルを用い、アルコール中にて72時間湿式粉砕混合を行なった。えられた泥漿(スラリー)を乾燥し、アルコールを飛散せしめ、乳鉢ではぐしたのち電気炉にて850℃で5時間保持して焼成した。えられた粉末について前記湿式粉砕、乾燥、850℃での焼成をくりかえし、X線回折分析にて単一相のペロブスカイト型複合酸化物が生成したことを確認した。

このようにしてえられたペロブスカイト型複合酸化物粉末をポットミル中で湿式粉砕して高比表面積を有する粉末状触媒をえた。

さらに前記粉末状触媒を、コージエライトハニカムに付着させた第1表に示すウォッシュコート上に担持させて触媒構造体をえた。

実施例2～7および比較例A～C

第1表に示す組成の複合酸化物触媒を実施例

実施例	複合酸化物組成	比表面積 (m^2/g)	ワッシュコート
1	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$	8.9	LaAlO_3
2	$\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$	6.7	40容量% Y_2O_3 + 60容量% Al_2O_3
3	$\text{Sm}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{NbO}_3$	12.1	MgO
4	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	10.3	LaAlO_3
5	$\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	10.7	SrCeO_3
6	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	7.4	LaAlO_3
7	$\text{Er}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Ru}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	8.2	LaAlO_3
比較例A	LaCrO_3	1.3	Al_2O_3
B	La_2CuO_4	4.3	Al_2O_3
C	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	2.0	Al_2O_3

HC濃度は水素炎イオン分析計(FID)、CO濃度は非分散赤外線吸収式分析計(NDIR)、 NO_x 濃度は化学発光分析計(CLD)、 O_2 濃度は磁気圧力式分析計によって測定し、各温度での浄化率を求めた。

(2) 高温耐久試験

前記触媒を前記自動車排気モデルガス雰囲気において900℃で5時間保持したのち、再び活性測定を行ない、高温耐久性を評価した。

前記試験(1)の結果を第1～6図に、前記試験(2)の結果を第7図に示す。第7図において、「耐久後」とあるのは高温耐久試験後の浄化率を表わす。

〔発明の効果〕

本発明のペロブスカイト型複合酸化物触媒はHC、COの酸化能力および NO_x の還元能力がともに高く、かつ長時間高温に保持されても活性が低下しないという特徴を有し、自動車排ガス浄化用触媒などとして有用である。

また前記でえられた触媒についてつぎの試験を行った。

(1) 触媒活性測定

触媒活性の測定は前記触媒構造体について行なった。第2表に示す組成の自動車排気モデルガスを空間速度(SV)95,000 hr^{-1} で触媒を充填した反応管に導入して、各温度でのガス浄化率を測定した。

第 2 表

ガス成分	濃度(容量%)
C_3H_8	0.18
H_2	0.20
CO	0.80
NO	0.12
CO_2	8.0
H_2O	10
O_2	0.8
N_2	残部

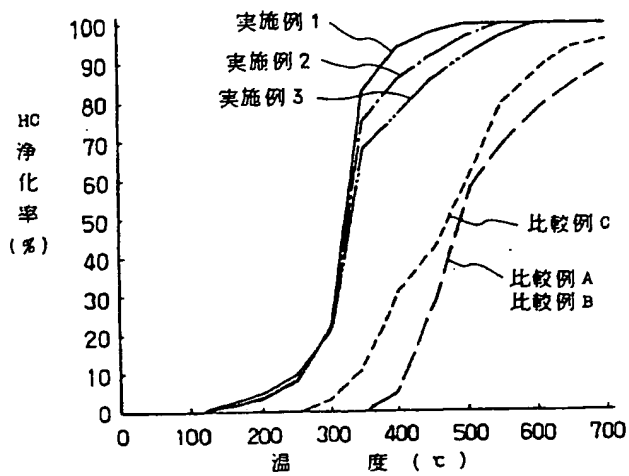
4 図面の簡単な説明

第1～6図は本発明の排ガス浄化用触媒および従来品での浄化率を示すグラフであり(第1～2図はHC浄化率、第3～4図はCO浄化率および第5～6図は NO_x 浄化率を示す)、第7図は高温耐久試験前後における NO_x 浄化率を示すグラフである。

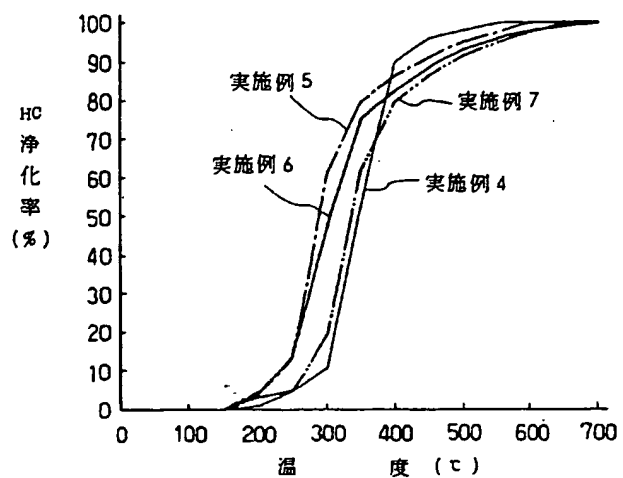
特許出願人 ダイハツ工業株式会社
代理人弁理士 朝日奈宗太 ほか2名



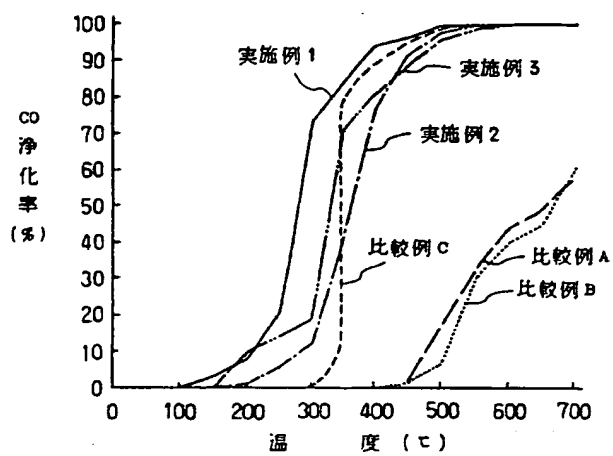
才 1 図



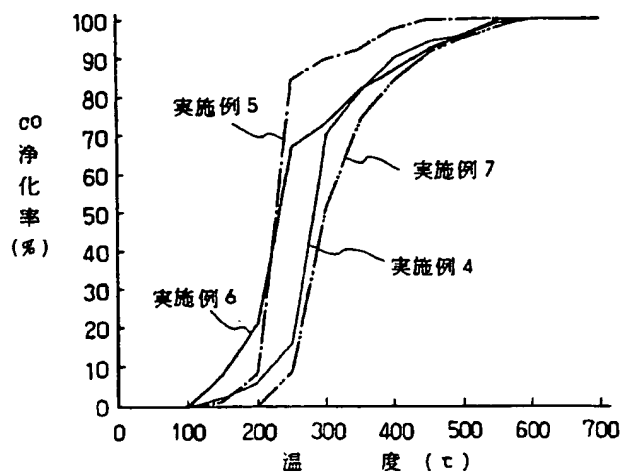
才 2 図



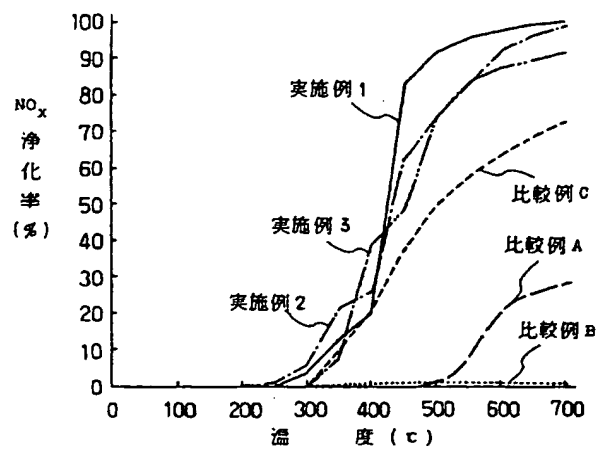
才 3 図



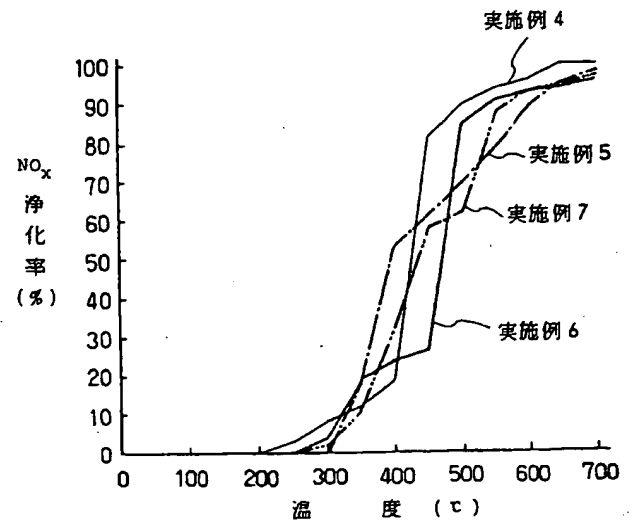
才 4 図



才 5 図



才 6 図



才 7 図

